

PURIFICATION OF PHYTIC ACID

Publication number: JP9316089

Publication date: 1997-12-09

Inventor: YOSHIDA TAKAHARU

Applicant: FUJI OIL CO LTD

Classification:

- international: **C07F9/117; C07F9/00; (IPC1-7):**
C07F9/117

- european:

Application number: JP19960129457 19960524

Priority number(s): JP19960129457 19960524

Report a data error here

Abstract of JP9316089

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently purify phytic acid useful as a chelating agent, an antioxidant, etc., for foods with a small amount of a waste liquor by making a solution containing the phytic acid adsorbed on an anion exchange resin, then eluting the adsorbed phytic acid with an acid or a neutral salt and desalting the eluted phytic acid according to the electrodialysis. **SOLUTION:** Water is added to defatted soybeans to recover soluble ingredients and hydrochloric acid is subsequently added thereto to regulate the pH to 4.5. Proteinic ingredients are precipitated and removed to provide a supernatant (a soybean whey), which is used as a crude phytic acid extracting solution. Sodium hydroxide is then added to the soybean whey to regulate the pH of the crude phytic acid extracting solution to 8. A polymeric flocculant is subsequently added and centrifugation is carried out to recover a precipitate rich in the phytic acid. The precipitated phytic acid is then suspended in water and hydrochloric acid is added to redissolve the phytic acid to recover the supernatant containing the phytic acid. The resultant supernatant is subsequently passed through an anion exchange resin column to make the phytic acid adsorbed thereon. The adsorbed phytic acid is then eluted with an acid or a neutral salt and the prepared eluate is desalted according to the electrodialysis to efficiently purify the objective phytic acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316089

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 F 9/117

C 0 7 F 9/117

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-129457

(22) 出願日 平成8年(1996)5月24日

(71) 出願人 000236768

不二製油株式会社

大阪府大阪市中央区西心斎橋2丁目1番5号

(72) 発明者 吉田 隆治

茨城県筑波郡谷和原村絹の台4丁目3番地

不二製油株式会社つくば研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 フィチン酸の精製方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、フィチン酸を精製する工程を簡素化し、コストダウンを行うとともに、処理廃液の少ない環境への影響を低減させた精製方法を目的とした。

【解決手段】フィチン酸含有溶液を陰イオン交換樹脂に吸着させ、吸着させたフィチン酸を溶出させ、脱塩して精製するフィチン酸の精製方法において、溶出に酸又は中性塩を用い、脱塩に電気透析を用いることを特徴とするフィチン酸の精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フィチン酸含有溶液を陰イオン交換樹脂に吸着させ、吸着させたフィチン酸を溶出させ、脱塩して精製するフィチン酸の精製方法において、溶出に酸又は中性塩を用い、脱塩に電気透析を用いることを特徴とするフィチン酸の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフィチン酸の精製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フィチン酸は植物の特に種子に多く含まれるイノシトールのヘキサリン酸エステルで、植物体に於けるリンの貯蔵場所と考えられている。このフィチン酸に金属を強力にキレートする作用があることから、精製フィチン酸は食品用のキレート剤、抗酸化剤として広く用いられている。

【0003】従来フィチン酸の製造方法は、抽出したフィチン酸をアルカリで沈澱させ、直接陽イオン交換樹脂で処理し可溶化させた後に、カチオンを陽イオン交換樹脂で、リン酸等のアニオンを陰イオン交換樹脂で除去精製していた（特公昭42-17268）。

【0004】あるいは、抽出した粗フィチン酸溶液を直接陰イオン交換樹脂カラムに供与し、フィチン酸成分を吸着させた後、アルカリを用いてフィチン酸を溶出させ、カチオンを陽イオン交換樹脂を用いて除去する方法も知られている（特開昭62-13358）。

【0005】しかしながら、これらの方法では精製に複数本のカラムを使用するため、コスト的に高くならざるをえなかった。またカラムの再生時に排出される廃液も、その処理は問題となっている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フィチン酸を精製する工程を簡素化し、コストダウンを行うとともに、処理廃液の少ない環境への影響を低減させた精製方法を目的とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討の結果、電気透析を用いることによりカラムの使用本数の減少及びこれに伴う排水の量を減少することが出来る知見を得た。しかし、この電気透析処理するには従来のアルカリ溶出したフィチン酸溶液では電気透析膜の耐久性に問題があるため、更に研究を進めるなかで中性塩或いは酸で溶出すればかかる問題を解決出来る知見を得て本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、フィチン酸含有溶液を陰イオン交換樹脂に吸着させ、吸着させたフィチン酸を溶出させ、脱塩して精製するフィチン酸の精製方法において、溶出に酸又は中性塩を用い、脱塩に電気透析を用いることを特徴とするフィチン酸の精製方法、である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いるフィチン酸溶液は、米糠や大豆、小麦等の穀類、種子類を抽出したものや、コーンスターチ製造時に副生されるコーンステイープリカーを、そのままあるいは適当な濃縮・精製を加えたものを用いることが出来る。大豆蛋白製造工程において得られる大豆ホエー、豆腐製造工程において得られる大豆ホエー（通常「ゆ」と呼ばれる）等は大量に品質の一定のものが得られるのでフィチン酸溶液として好適である。

【0010】フィチン酸溶液はpH1〜7に調整して、陰イオン交換樹脂カラムと接触させ、フィチン酸を樹脂に吸着させる。

【0011】本発明に用いる陰イオン交換樹脂は、アンバーライトIR-45、IR-68、IR-93、IR-410、IR-411（オルガノ株式会社製）やデュオライトA-375、A-368、A-378（住友化学工業株式会社製）等が使用できるが、これに拘らず塩基性のものから適宜選択する。陰イオン交換樹脂の交換基はCO3型、CH3COO型、Cl型、SO3型、OH型のいずれかの状態で用いるが、選択性から特にCl型、SO3型が好ましい。

【0012】陰イオン交換樹脂処理の条件は通常、フィチン酸として0.02〜10重量%、好ましくは0.05〜5重量%の濃度の溶液をSV0.5〜50程度の速度で供与する事が好ましい。0.02%より希薄ではカラム処理量が増え装置が大型になり、10%より濃厚では粘性が高く、カラム処理が困難となる。

【0013】次に、陰イオン交換樹脂に吸着されたフィチン酸を酸又は中性塩で溶出し、電気透析により精製することが本発明の特徴である。

【0014】吸着したフィチン酸の溶出だけであれば公知のアルカリ性溶液でも可能であるが、溶出液のpHが高くなる為、本発明のように電気透析を利用する場合には、電気透析に使用するイオン交換膜を破壊したり、電気透析の負荷を増すので適当でない。

【0015】従って、本発明においては、溶出に酸または中性塩を用いる。これら各塩類の濃度範囲は通常0.05N（又はM）〜5N（又はM）が適当である。0.05N(M)より低いと、フィチン酸が溶出されず、5N(M)より高いと、その後の脱塩に負担がかかり過ぎる、溶出に用いる酸は塩酸、硫酸、リン酸等のフィチン酸より低分子の酸等が適当である。また、溶出に中性塩を用いる場合、その塩は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸アンモニウム等の中性塩が適当である。

【0016】以上の酸又は中性塩の溶液による溶出液を、フィチン酸の吸着した陰イオン交換樹脂カラムに通常SV0.2〜20程度の速度で通液させてフィチン酸を溶出させることが出来る。SVが0.2より遅いと装置が大型化し、コストアップとなり、SVが20より速いと分離能が落ち、フィチン酸の回収が悪くなる。

【0017】溶出したフィチン酸溶液は酸や塩類が混入しているので、フィチン酸を電気透析を用いて分離精製する。

【0018】電気透析は、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜で隔てられた脱塩室に前記溶出液を満たし、通電を行う。

【0019】電気透析に用いる陰イオン交換膜は、特に限定するものではなく、公知の陰イオン交換膜を用いることができる。例えば、4級アンモニウム基、1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、更にこれらのイオン交換基の複数種類が混在したような陰イオン交換膜が適当である。

【0020】電気透析に用いる陽イオン交換膜は、特に限定するものではなく、公知の陽イオン交換膜を用いることができる。例えば、スルホン酸基、カルボン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基、更にこれらのイオン交換基の複数種類が混在したような陰イオン交換膜が適当である。

【0021】本発明に用いる電気透析は公知の電気透析装置を用いることが出来る。電気透析装置は、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜に隔てられた試料に通電することで、イオン成分を膜を通して除去する。フィチン酸は分子量が660と大きいので、陰イオン交換膜を通過できない。これに対して溶出液に由来する酸や塩類は低分子であるためイオン交換膜を通過・除去され、電気透析後はフィチン酸のみが残る。

【0022】電気透析装置の通電電圧、電流、時間は電気透析装置に応じて自由に設定することが出来る。

【0023】例えばCS-0型実験用電気透析装置（膜プロセスエンジニアリング製）を用いて、1N塩酸で溶出したフィチン酸液を用いた場合、9Vの定電圧で2時間通電することで透析を行う。透析後、脱塩室内の塩酸は殆ど消失し、ほぼ純粋なフィチン酸のみとなる。又、1M塩化ナトリウムで溶出したフィチン酸液を用いた場合、9Vの定電圧で1.5時間通電することで透析を行う。透析後、含まれるフィチン酸と当量以上の塩酸を添加し更に1時間の通電を続けると、脱塩室内の塩酸とナトリウムは殆ど消失したフィチン酸とすることが出来る。

【0024】尚、電気透析に用いる溶出液が酸性溶液によってのみ行われた溶液である場合は、そのまま透析を行うだけで良く、非常に簡便である。

【0025】又、電気透析に用いる溶出溶液が、陰イオン交換樹脂から中性塩で溶出したフィチン酸溶液である場合、この溶液はカチオン成分とフィチン酸を同時に含むため、電気透析を行うとフィチン酸が当量のカチオンと塩になった状態で透析が終了してしまう。そこでフィチン酸に対して当量以上の酸を添加して電気透析を続ける事で、酸と一緒にカチオン成分を排除でき、更に透析を続ける事で過剰の酸も系外に除去できる。尚、ここで加える酸は、低分子であれば良く、例えば塩酸、硫酸、

リン酸等の酸を用いることができる。また、酸を添加する時期は特に特定されず、透析前に添加し、そのまま一度の電気透析で終了しても、一度電気透析を行った後に添加し、再度透析を続ける事で過剰のカチオンを除去しても良い。ただ、工程を簡略化するためには、最初に添加した方が好ましい。

【0026】以上の様な電気透析は従来のカラム法に比べ、再生にかかる時間、手間、廃液を無くす事ができるため、大幅な工程簡素化となる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明の実施態様を説明するが、本発明がこれらによって限定されるわけではない。

実施例1

脱脂大豆2.5重量部に水30重量部を加え可溶成分を回収した。これを塩酸でpH4.5に調整し、蛋白質成分を沈澱除去した上澄（大豆ホエー）をフィチン酸抽出液とした。この大豆ホエーは乾燥固形分2.2重量%、フィチン酸含有量0.052%、蛋白含量0.34%であった。但し、フィチン酸の測定は「J. Agric Food Chem 1980, Vol 28, 1315」に記載の方法、蛋白の測定はビウレット法によった。

【0028】次に、この大豆ホエーに水酸化ナトリウムを添加して粗フィチン酸抽出液のpHを8とし、更に高分子凝集剤（アクアリックFHG）を15ppm加え遠心分離することで、フィチン酸に富む沈澱を回収した。

【0029】次に、このフィチン酸沈澱物を3重量部の水に懸濁し、塩酸を加えpHを4に下げることによってフィチン酸を再溶解させ、上澄を回収したものをフィチン酸濃縮液とした。このフィチン酸濃縮液は乾燥固形分1.1重量%、フィチン酸含有量0.40%、蛋白含量0.061%であった。

【0030】このフィチン酸濃縮液をCL型に再生したデュオライトA-375陰イオン交換樹脂カラムにSV10で通液し、フィチン酸を吸着させた。続いて1Nの塩酸1重量部をSV10で通液させることでフィチン酸を溶出し、更にCS-0型実験用電気透析装置（膜プロセスエンジニアリング製）を用いて9Vの定電圧で2時間電気透析を行い、共存する塩類を系外に除去することで、フィチン酸0.008重量部を含む溶液0.5重量部を得た。析値は乾燥固形分1.8重量%、蛋白含量0.02重量%、フィチン酸含量1.6重量%であった。また、A-375陰イオン交換樹脂カラムの再生によって排出された廃液は、0.8部だった。

比較例1

実施例1と同様にして、デュオライトA-375陰イオン交換樹脂カラムにフィチン酸を吸着させた。続いて0.2Nの水酸化ナトリウム溶液1重量部をSV10で通液させることでフィチン酸を溶出し、更に溶出液をH型に再生したデュオライトC-20陽イオン交換樹脂カラムにSV10で通液す

ることで、ナトリウムを除去しフィチン酸0.008重量部を含む溶液0.5重量部を得た。

【0031】しかしカラムを2本用いる本法では、実施例1に比較してカラム再生を含む操作が煩雑であり、これによる排液も実施例1の方法が0.8部に対し、この比較例では1.6部とほぼ倍量も発生し、更に機器のメンテナンスにも手間がかかることから、実機での大量調製には不向きである。

実施例2

コーンステープリカー（乾燥固形分7.2重量%、フィチン酸含量0.54重量%、乳酸含量1.91重量%、蛋白質含量0.54重量%、灰分1.22重量%）3重量部をCL型に再生したデュオライトA-375陰イオン交換樹脂カラムにSV10で通液し、フィチン酸を吸着させた。1Mの塩化ナトリウム溶液1重量部をSV10で通液することでフィチン酸を溶出し、溶出液に濃塩酸0.015重量部加えた上でCS-0型実験用電気透析装置（膜プロセスエンジニアリング製）を用いて9Vで2時間の電気透析を行い、共存する塩類を系外に除去することで、フィチン酸0.012重量部を含む溶液0.5重量部を得た。

比較例2

実施例2と同様にコーンステープリカーを、CL型に再生したデュオライトA-375陰イオン交換樹脂カラムに通液してフィチン酸を吸着させた。続いて0.2Nの水酸化ナトリウム溶液1重量部をSV10で通液させることでフィチン酸を溶出し、更に溶出液をH型に再生したデュオライトC-20陽イオン交換樹脂カラムにSV10で通液することで、ナトリウムを除去しフィチン酸0.012重量部を含む溶液0.5重量部を得た。

【0032】しかしカラムを2本用いる本比較例では、実施例2に比較してカラム再生を含む操作が煩雑であり、これによる排液も実施例2の0.8部に対して1.6部とほぼ倍量も発生し、更に機器のメンテナンスにも手間がかかることから、実機での大量調製には不向きである。

【0033】

【発明の効果】本発明のように、フィチン酸を含有する溶液を陰イオン交換樹脂と電気透析で精製することにより、カラム本数を減少させ、廃液を減らして高純度なフィチン酸を得ることが出来るようになったものである。